

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-84398

(43) 公開日 平成7年(1995)3月31日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/08  
9/113

G 0 3 G 9/ 08 3 6 5

3 7 4

9/ 10 3 5 4

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平5-230475

(22) 出願日

平成5年(1993)9月16日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 山田 初美

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 丸川 雄二

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 山之内 貴生

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用現像剤

(57) 【要約】

【目的】 トナー粒子への無機微粒子の付着を均一にし、弱帯電及び逆極性トナーの発生を防止し、画像かぶり及びトナー飛散を低減する。

【構成】 少なくとも樹脂、着色材、離型剤とからなる着色粒子及び無機微粒子とからなるトナーと、フッ素樹脂被覆キャリアとからなる現像剤において、該着色粒子表面における離型剤表面存在量が $0.1 \sim 0.3$ であり、着色粒子内の離型剤ドメイン径が $0.1 \sim 1.0 \mu m$ の範囲であることを特徴とする現像剤。

**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 少なくとも樹脂、着色材、離型剤とからなる着色粒子及び無機微粒子とからなるトナーと、フッ素樹脂被覆キャリアとからなる現像剤において、該着色粒子表面における離型剤表面存在量が  $0.1 \sim 0.3$  であり、着色粒子内の離型剤ドメイン径が  $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$  の範囲であることを特徴とする静電荷像現像用現像剤。

【請求項 2】 無機微粒子の帯電量が  $3 \sim 300 \mu\text{C/g}$ 、個数平均粒径が 1 次平均粒径で、 $0.005 \sim 0.5 \mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 1 記載の静電荷像現像用現像剤。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は、複写機、プリンタなどに用いられる静電荷像現像用現像剤に関するものである。

**【0002】**

【従来の技術】 通常静電荷像現像用のトナーは、例えば次のようにして製造される。まず、結着樹脂に着色剤、そして必要に応じて、離型剤、荷電制御剤、磁性体、及びその他の助剤を配合する。この配合物を予備混合した後、熔融混練し、得られた混練物を冷却した後、粉碎、分級し着色粒子を得る。さらに、得られた着色粒子に無機微粒子及び、必要に応じてその他の添加剤を外添混合する事によりトナーが得られる。

【0003】 無機微粒子を外添する目的は、トナーの流動性を改良すると共に帯電性もコントロールするものである。しかし、着色粒子表面には、結着樹脂、着色剤、さらには離型剤、荷電制御剤等物理化学組成が異なり帯電性も異なるものが露出している。これに無機微粒子を外添混合する場合に静電的に付着しやすい部分に選択的に付着し、その結果として帯電性の不均一により弱帯電トナー及び、逆極帯電性トナーが発生し、画像かぶり、及びトナー飛散の原因となる。特に、混練・粉碎・分級工程を経た直後の着色粒子は、非常に乾燥しており静電的に活性な状態にある。そのため、前述した帯電性の不均一性による画像かぶりや、トナー飛散が起こりやすい状態にある。

【0004】 従来の代表的公知例としては、ポリプロピレン等離型性を有する化合物のポリスチレン表面存在量、ドメイン径を規定し、トナー粒子の微粉化、フィルミング及びスベント防止、ブレードへのトナー固着を抑制する方法（特開平3-243956号、特開平3-264961号、特開平3-296067号、特開平5-45925号）や、金属架橋されたスチレン-アクリル共重合体樹脂を含有してなるトナー、アンモニウム塩塩性ポリシロキサンまたは、窒素含有のカップリング剤により処理された無機微粒子、フッ素系樹脂被覆キャリアよりなる現像剤が低温定着性、耐ホットオフセット性、保存安定性に優れていることについて述べられている。（特開平2-110473号、特開平2-11

0474号）。

【0005】 しかし、画像のかぶりやトナー飛散の改善はなお十分にはなされていないのが、現状である。

**【0006】**

【発明が解決しようとする課題】 トナー粒子への無機微粒子の付着を均一にし、弱帯電及び逆極性帯電トナーの発生を防止し、画像かぶり及びトナー飛散を低減する。

**【0007】**

【課題を解決するための手段】 本発明は上記課題を解決するためになされたものである。即ち、本発明者らは、前述の混練、粉碎工程において、着色粒子表面の帯電性を均一にさせること、具体的には樹脂に対してドメインを形成する離型剤の分散を均一にすることが外添剤のトナー表面における均一性を高めるのに重要である事を見だし、発明を完成するに至ったものである。

【0008】 すなわち、少なくとも樹脂、着色材、離型剤とからなる着色粒子及び無機微粒子とからなるトナーと、フッ素樹脂被覆キャリアとからなる現像剤において、該着色粒子表面における離型剤表面存在量が  $0.1 \sim 0.3$  であり、着色粒子内の離型剤ドメイン径が  $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$  の範囲であることを特徴とする現像剤、によって達成される。

【0009】 離型剤ドメイン径とは、離型剤がトナー粒子中に微粒子として分散している状態での円相当径（直径）をいう。離型剤ドメイン径を制御するためには、該混練工程の混練機中、混練ゾーンの混練物平均充満度が、 $240 \sim 400 (\text{kg}/\text{m}^3)$  の範囲であり、かつその変動幅が  $\pm 10\%$  以下にあるように制御する事で混練物中添加剤、特に離型剤の分散が均一になされる。又表面離型剤量については、閉回路粉碎システムでの粉碎工程へ戻す量を制御する事で達成できる。負帯電性の離型剤が着色粒子に均一に分散される事により、着色粒子表面の負帯電性が均一化され、無機微粒子を外添混合した場合に静電的に付着しやすい部分に選択的に付着することが少く、帯電性は均一になる。この結果、弱帯電トナーあるいは、逆極性帯電トナーの発生が減少し、画像かぶり及びトナー飛散の問題を防止する事が可能となったものである。離型剤ドメイン径は、 $0.1 \mu\text{m}$  未満では無機微粒子が付着しにくく、 $1.0 \mu\text{m}$  を越えると離型剤の分散が不十分で無機微粒子の付着性が不均一となり、弱帯電トナー等の発生が増加する。

【0010】 本発明においては離型剤ドメイン径は以下のようにして求めた。

【0011】 トナー粒子を樹脂に包埋し、ミクロトームにて約  $0.20 \mu\text{m}$  の厚さの切片を作成する。この切片を透過型電子顕微鏡にてネガ倍率：280倍の写真を撮り引き伸ばして1200倍の写真を作成した。これを画像解析装置（SPICCA：日本アビオニクス社）にて、ドメイン径を測定する。ここでは、ドメイン径を数平均径で測定した。

【0012】 表面離型剤量とは、例えば、樹脂がスチレ

ン-アクリル重合体のごとく酸素を含有しているものを使用しさらに離型剤が低分子量ポリオレフィンのごとく炭化水素系の化合物である場合は、トナー表面をESCAで表面分析を行って、得られた酸素量により定義することが出来る。本文中の表面離型剤量は、ESCAで得られた酸素の量の逆数で表わしたものである。

【0013】本発明における表面とは、最表面からおおむね0.1 $\mu$ mの深さまでと定義する。即ちトナー表面の帯電性に寄与し得る表面からの実効深さは、概ね0.1 $\mu$ mまでであることから定めたものである。表面の存在割合を測定する場合には、測定値としての深さは、測定法によって異なるが、ESCAにおいては表面のエッチング等の手法により測定の深さを制御できる。

【0014】ESCA測定機器については、アルバックファイ社製 モデル5400シリーズ等がある。

【0015】ESCAの分析についての測定条件は、本発明においては、下記のごとくである。

【0016】測定装置：パーキンエルマー社製 PHI モデル560ESCA/SAM

測定条件：X線出力 15kv, 26.7mA

サンプル調整：トナーを両面テープ上に散布し試料台に固定して測定

定量計算には、

炭素 C1S

酸素 O1S

窒素 N1S

のピークを使用しピークの面積からそれぞれの量を求めた。これらのピーク面積を使用し各元素による強度補正として感度係数による補正を行い、強度比とした。

【0017】感度係数は、パーキンエルマー社製「Hand book of Xray PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY」に従った。以上によって求めた元素比 (A.C.) から表面に存在する酸素の量を算出し、逆数にて表した。

【0018】トナー表面酸素離型剤量は、0.1未満であると無機微粒子が付着しにくく、0.3を越えると離型剤の負帯電性が問題となり、弱帯電トナー及び逆極性帯電トナーの発生により、画像かぶりやトナー飛散の問題が起きる。

【0019】

【作用】本発明に用いるトナーの原材料は、公知である全てのものが使用できる。

【0020】結着樹脂としては、例えばポリエステル樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、スチレン-ブタジエン系樹脂、スチレン-アクリロニトリル樹脂、スチレン-アクリル-ポリエステル樹脂、スチレン-アクリル結晶性ポリエステルグラフト樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ロジン、変性ロジン、フェノール樹脂、キシレン樹脂等が挙げられる。着色剤としては、例えばカーボンブラック、クロムイエロー、デュポンオ

イルレッド、キノリンイエロー、フタロシアニンブルー等が挙げられる。

【0021】荷電制御剤としてはニグロシン系染料、4級アンモニウム塩化合物、アルキルピリジニウム化合物及び2価以上の金属を含む有機性の塩類ないしは錯体等を用いることができる。

【0022】離型剤としては、例えば数平均分子量（該数平均分子量は高温GPCでのポリスチレン分子量換算値を示す）が1500~5000の低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン-ポリプロピレン共重合体等のポリオレフィンワックス、さらに、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロブシユワックス等の高融点パラフィンワックス、等を用いることができる。

【0023】前述した原材料を適切に配合し、混合・溶融・冷却・粉碎・分級・工程を経て着色粒子を得る。通常この時着色粒子の水分量は0.1重量%以下であり、非常に帯電しやすい状態となっている。（実際に粉碎直後の粒子は相互に帯電している事が知られている。）次に、無機微粒子及び必要に応じてその他の物質を外部添加剤として混合するが、無機微粒子としては、例えばシリカ、アルミナ、チタニア、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化セリウム、三酸化アンチモン、酸化ジルコニウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素等を挙げる事ができる。

【0024】帯電特性が適性範囲の無機微粒子を得るには、アミノ変性シランカップリング剤、アミノ変性シリコーンオイル、ポリシロキサンアンモニウム塩、オルガノポリシロキサンと3-アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミン変性シリコン化合物により表面処理する事によって帯電性を調整する事ができる。特にシリカを表面処理して用いることが好ましい。

【0025】無機微粒子としては、個数平均粒径が1次平均粒径で、0.005~0.5 $\mu$ mのものが好ましく、特に0.07~0.1 $\mu$ mのものが好ましい。なお、無機微粒子の1次平均粒子は透過型電子顕微鏡により観察して画像解析により測定される個数平均粒径をいう。

【0026】又、無機微粒子0.2gと体積平均粒径100 $\mu$ mの鉄粉キャリア20gとを20℃、相対湿度50%の環境で20分振とうし（振とう機：ヤヨイYS-LD）、ブローオフ粉体帯電量測定装置「TB-200」（東芝ケミカル社製）で測定したときの帯電量がプラス3~300 $\mu$ c/gのものが良い。特に望ましいのは10~150 $\mu$ c/gである。帯電量が300 $\mu$ c/gを越えるときには、トナーの帯電量が高くなりすぎ現像性が低下する。一方、帯電量が下限の3 $\mu$ c/g以下のときには、帯電量が低くなりすぎ、画像かぶり、トナー飛散が発生する。

【0027】また、その他の外部添加剤としては、ステアリン酸亜鉛、ポリフッ化ビニリデンの如き滑剤、ある

いは低分子量ポリプロピレンの如き定着助剤が挙げられる。

【0028】無機微粒子の使用量は、トナー全体の0.01～5重量%の範囲が好ましく、特に0.05～2重量%の範囲が好ましい。無機微粒子の使用量が5重量%を越えると無機微粒子の遊離が発生しキャリアに対し付着して帯電低下の問題を発生する。一方、使用量が0.05重量%以下では無機微粒子の添加効果が発揮されない。

【0029】本発明のトナーは、キャリアと混合して2成分現像剤として用いられる。

【0030】2成分現像剤を構成するキャリアとしては、従来公知のキャリアを使用する事ができ、鉄、ニッケル、コバルト等の強磁性金属、これらの金属を含む合金、フェライト、マグネタイト等の強磁性金属化合物の粒子に、フッ化ビニリデン-四フッ化エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート、ペンタフルオロ-n-プロピルメタクリレート等のフッ素樹脂、及びこれらフッ素樹脂と他の樹脂との共重合体樹脂を被覆してなるキャリアを好ましく用いる事ができる。

【0031】かかるキャリアの体積平均粒径は20～200 $\mu$ mの範囲が好ましく、特に30～150 $\mu$ mの範囲が好まし

|      |                       |        |
|------|-----------------------|--------|
| 結着樹脂 | スチレン-アクリル樹脂           | 100重量部 |
| 着色剤  | カーボンブラック              | 10重量部  |
| 離型剤  | 低分子量ポリプロピレン (Mn=2500) | 3重量部   |

上記成分を混合・溶融・混練・粉碎・分級の条件を変えポリプロピレン表面存在量、ドメイン径の異なる体積平均粒径8.5 $\mu$ mの着色粒子を得た。該着色粒子に以下に示す4種の無機微粒子A～Dを0.4重量%外添処理しトナ

い。なお、体積平均粒径は湿式分散機を備えたレーザ回折式粒度分布測定装置「ヘロス(HELOS)」(シンパテック(SYMPATEC)社製)により測定されたものである。

【0032】本発明の閉回路粉碎方法とは、粉碎機で粉碎した後に、粗粉分級機により、分離された粗粉を直接粉碎機に戻す方法であって、その基本プロセス図を図1に示す。

【0033】粉碎原料を、粉碎原料定量供給機1から、粉碎機2に供給し粉碎を行う。粉碎物は、粗粒分級機3に送られ、粗粒を分級機により分級した後、サイクロン4で捕集して、粉碎製品を得る。サイクロンからの排気は、バグフィルター5により微粉を分離した後、ブローア6によって排出される。一方、粗粒分級機3によって分離された粗粉は、粉碎機に戻り粉として返送循環される。ここにおいて粗粉とは、所望のトナー体積平均粒径(DA)に比べ粗大な粒子をいい、その体積平均粒径をDBとしたときに $1.1 < DB/DA < 1.3$ であるものである。

【0034】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

【0035】実施例及び比較例

一を得た。これら本発明内のトナー5種(実施例1～5)、本発明外のトナー4種(比較例1～4)の内容は後記「表1」に記した。

【0036】

| 無機微粒子<br>帯電量 $\mu$ c/g                               |     |
|--|-----|
| A 1次平均粒径0.012 $\mu$ mのアミノ変性シランカップリング剤で<br>表面処理されたシリカ | 98  |
| B 1次平均粒径0.012 $\mu$ mのアミノ変性シリコーンオイルで<br>表面処理されたシリカ   | 70  |
| C 1次平均粒径0.012 $\mu$ mのオルガノポリシロキサンで<br>表面処理されたシリカ     | 112 |
| D 1次平均粒径0.05 $\mu$ mオルガノポリシロキサンで<br>表面処理されたシリカ       | 42  |

(画像かぶり評価)画像上のかぶりを定量化するために次のような試験を行った。

【0037】まず、トナー4部と体積平均粒径80 $\mu$ mのフェライト粒子に2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレートと、スチレンの共重合体からなるフッ素樹脂を被覆したコーティングキャリア95部を混合し2成分現像剤を調整した。U-BIX 4045(コニカ(株)社製)を改造し、帯電極、転写分離極をはずし、さらにトナー補給が行われないようトナーホッパーも取りはずした。

【0038】現像器に前記現像剤を750g充填し、現像

器には-150Vのバイアスをかけ、負帯電性有機感光体と現像器を30分間回転させ(感光体線速:270mm/sec現像器スリブ線速:700mm/sec)、かぶりトナーを転写紙に転写させずクリーニングブレードにより感光体表面よりかき取り捕集し重量を測定した。この時帯電前露光は点灯させ感光体の表面電位は、10V以下となるようにした。該重量が少ないほど画像かぶり及びトナー飛散が少ない事を示す。

【0039】

【表1】

|       | 剥離剤の<br>表面存在量 | ドメイン径<br>$\mu\text{m}$ | 無機微粒子<br>種類 | かきとり量<br>g |
|-------|---------------|------------------------|-------------|------------|
| 実施例 1 | 0.09          | 0.21                   | A           | 7.9        |
| 2     | 0.18          | 0.10                   | B           | 7.1        |
| 3     | 0.22          | 0.73                   | C           | 6.5        |
| 4     | 0.25          | 0.52                   | D           | 6.2        |
| 5     | 0.31          | 1.00                   | B           | 8.1        |
| 比較例 1 | 0.27          | 1.30                   | A           | 9.3        |
| 2     | 0.15          | 0.08                   | A           | 11.3       |
| 3     | 0.05          | 0.99                   | A           | 10.5       |
| 4     | 0.38          | 0.54                   | A           | 9.8        |

## 【0040】評価基準

かぶりトナーかき取り量      画像上との対応  
7g以下      画像かぶり及びトナー飛散無  
し。

【0041】7～9g      実用上問題は無い  
が、かぶり気味。

【0042】9g以上      画像かぶり及びト  
ナー飛散発生。

【0043】結果、実施例1～5では、かぶりトナーか  
き取り量が9g以下となり、画像かぶり及びトナー飛散  
の少ない良好な結果が得られた。一方比較例1～4では  
かぶりトナーかき取り量が9g以上となり画像かぶり及  
びトナー飛散が発生した。

【0044】（実写評価）実施例1～5及び比較例1～  
4のトナー及び現像剤を使用して、U-BIX 4045（コニカ  
（株）社製）を用いて20℃、50%RHの環境で5万コピー  
のロングランを行ったところ、回収トナー量が下記のよ  
うになり本発明のトナーは、良好な結果を得る事ができ  
た。

## 【0045】

【表2】

|       | 無機微粒子<br>種類 | 回収トナー<br>g |
|-------|-------------|------------|
| 実施例 1 | A           | 720.2      |
| 2     | B           | 626.3      |
| 3     | C           | 524.5      |
| 4     | D           | 516.8      |
| 5     | B           | 673.4      |
| 比較例 1 | A           | 957.4      |
| 2     | A           | 978.6      |
| 3     | A           | 935.3      |
| 4     | A           | 801.1      |

## 【0046】

【発明の効果】本発明により、現像トナー粒子への外添  
剤の分散性を良好にし、帯電性を均一にすることが出来  
る。従って、地かぶり改善、画質向上を図ることが出  
来、トナー消費量、回収量の改善や転写率アップをも達  
成出来る。

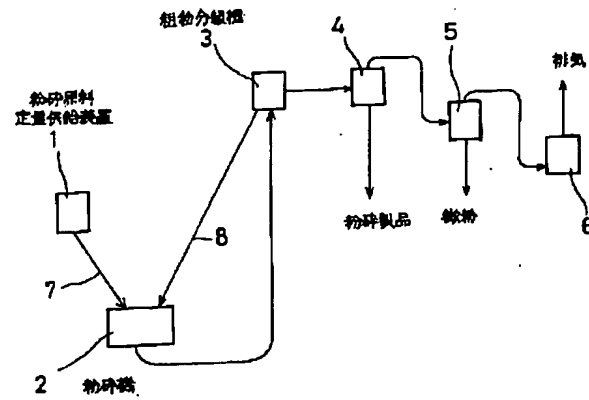
## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施に好ましく用いられる閉回路粉碎  
装置のプロセス図。

## 【符号の説明】

- 1 粉碎原料定量供給機
- 2 粉碎機
- 3 粗粒分級機
- 4 サイクロン
- 5 バグフィルター
- 6 プロアー
- 7 粉碎原料供給量
- 8 戻り粉供給量（循環される粗粉量）

【図 1】



---

フロントページの続き

(72) 発明者 遠藤 研介  
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式  
会社内

**ELECTROSTATIC IMAGE DEVELOPER**

Patent Number: JP7084398  
Publication date: 1995-03-31  
Inventor(s): YAMADA HATSUMI; others: 03  
Applicant(s): KONICA CORP  
Requested Patent: ☐ JP7084398  
Application Number: JP19930230475 19930916  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G03G9/08; G03G9/113  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:**To uniform the attachment of inorganic grain to toner grain and prevent the generation of weak charged and reverse polarity charged toner so as to reduce the fogging of an image and the scattering of toner by specifying the mold releasing agent surface existence quantity on the surface of coloring grain and the mold releasing agent domain diameter in the coloring grain.

**CONSTITUTION:**Colorant, and as occasion calls, a mold releasing agent, a charge control agent, magnetic substance and other assistants are mixed in binding resin. This mixture is fused and kneaded, and after cooling the kneaded material, this kneaded material is ground and graded to obtain coloring grain. In these kneading-grinding processes, the electro static charge of the coloring grain surface is made uniform. To be concrete, the dispersion of the mold releasing agent forming a domain to the resin is made uniform. That is, in a developer formed of toner formed of this coloring grain and inorganic grain and a fluororesin-coated carrier, the mold releasing agent surface existence quantity in the surface of the coloring grain is 0. 1-0.3, and the mold releasing agent domain diameter in the coloring grain is in a range of 0.1-1.0 $\mu$ m.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2